

## ⑫ 公表特許公報(A)

昭61-500669

⑬ 公表 昭和61年(1986)4月10日

⑭ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 審査請求 未請求  
 // C 25 B 9/00 6686-4K 予備審査請求 未請求 部門(区分) 3(4)  
 // C 25 B 1/46  
 11/03  
 13/08

(全 7 頁)

⑮ 発明の名称 ゼロギャップ電解槽

⑯ 特 願 昭59-500347

⑰ 出 願 昭58(1983)11月30日

⑱ 翻訳文提出日 昭59(1984)5月21日

⑲ 国際出願 PCT/US83/01871

⑳ 国際公開番号 WO85/02419

㉑ 国際公開日 昭60(1985)6月6日

㉒ 発 明 者 ジョンソン、ブルース・ビョルグ アメリカ合衆国ペンシルベニア州19086ウォーリングフォード・バルマーズレイン 315  
 ㉓ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ アメリカ合衆国アラウエア州19898ウィルミントン・マーケットストリート 1007  
 ㉔ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名  
 ㉕ 指 定 国 J P, U S

## 発 明 の 説 明

1. (a) 少なくとも50%の開口面積を有する導電性材料から作られた多孔質陽極を含有する陰極室、(b) 各面に気泡解放層をもつフッ素化カチオン交換膜、および(c) 少なくとも50%の開口面積を有する導電性材料から作られた多孔質陽極を含有する陽極室を有し、3構成成分(a)、(b)および(c)のすべては均質する構成成分と強制的に密接せられているが、分解することが可能であるゼロギャップ電解槽において、一方の電極はエキスパンデッドメタル、平坦化エキスパンデッドメタル、編型ワイヤスクリーンおよび有孔板から選択された、20個/cm<sup>2</sup>より少ない開口を有する粗い導体からなり、一方、他方の電極は20個/cm<sup>2</sup>より多い開口を有する微細なメッシュからなり、20個/cm<sup>2</sup>より少ない開口を有する粗い導体からなるより粗くかつより剛性の電流コレクターで支持されていることを特徴とするゼロギャップ電解槽。

2. 粗い電極が陽極であり、両方の電極が電気触媒で被覆されており、そして膜がパーフルオロ化されている請求の範囲1に記載の電解槽。

3. 膜が電解槽の組み立て前に多孔質非電極被膜で一方の側が被覆されており、そして他方の側は2~5ミクロンの粗さを有する請求の範囲1に記載の電解槽。

4. 膜は両方の側が電解槽の組み立て前に多孔質非電極被膜で被覆さ

れている請求の範囲1に記載の電解槽。

5. 粗い電極が15個/cm<sup>2</sup>より多くない開口を有し、そして微細なメッシュの電極が50個/cm<sup>2</sup>より少なくない開口を有する請求の範囲1、2、3または4項のいずれかに記載の電解槽。

特許 (内容に変更なし)

明 細 書

ゼロギャップ電解槽

特 許

フッ素化カチオン交換膜を有する膜の槽は、電解に、とくにアルカリ金属塩化物の水溶液を電解して塩素およびアルカリ金属水酸化物を製造するために用いられてきている。気泡開放表面を有する適当な膜を使用する場合、槽電圧は、両方の電極が膜に対して押しやられているが、膜へ浸透されていないゼロギャップ槽を用いることにより、減少させることができる。これらの槽は複雑でありかつ高価な構造をもち、両方の電極を高価な微細な金属のメッシュから構成し、電流分配器で支持する【特開昭57-41387号(旭硝子)】か、あるいは陰極を弾性の圧縮可能な材料で支持する【米国特許第4,340,542号(Orozio de Norma)】か、あるいはみぞ付き陽極【米国特許第4,057,479号(Billing)】または波形陽極【米国特許第4,056,452号(Billing)】またはからみあった編織状電極【特開昭57-134579号(昭和電工)】を使用することができる。

発明の要約

本発明においては、堅固で、簡単な、比較的安全な槽構造を用いる。一方の電極、好ましくは陽極は、粗い多孔質導体からなり、前記多孔質導体は20個/cm<sup>2</sup>より少ない開口および少なくとも50%の開口面

積となるように、傾斜していることが望ましいであろう。この効果は、上昇するガスの泡により持ち上げられた陽極液のダウンカマー(downcomer)を使用することにより、増大させることができる。

陽極の電気触媒は、好ましくはルテニウムの還元された酸化物類からなるか、あるいはこのような酸化物類とイリジウム、タンタル、チタン、ニオブ、およびハフニウム、好ましくはイリジウムの還元された酸化物から成る群の少なくとも1種の還元された酸化物との組み合わせからなる。より好ましくは、75~95重量%、最も好ましくは75重量%のルテニウムの還元された酸化物類、および25~5重量%、最も好ましくは25重量%のイリジウムの還元された酸化物類との組み合わせを使用する。ルテニウムの還元された酸化物類を加熱して、塩素および酸素の発生に対して安定な組成物を生成することにより、それを熱的に安定化することが最良である。このような電気触媒および安定化は、米国特許第4,224,121号および米国特許第3,134,697号および英国特許出願GB2,009,788A号に記載されている。

陽極および陰極の両方は、液体の電解液および気体の生成物に対して透過性であるように、多孔質でなくてはならない。開口面積は少なくとも40%、好ましくは少なくとも50%でなくてはならない。

クロルアルカリ槽の陰極は、陰極液による腐食に対して抵抗性であり、酸食に対して抵抗性であるべきであり、そして好ましくは水素の過

特表昭61-500669(2)

境(open area)を有し、前記電極はエキスパンデッドメタル(expanded metal)、平坦化(flattened)エキスパンデッドメタル、編製ワイヤスクリーン(woven wire screen)、および有孔板から選択される。他方の電極は微細なメッシュ、たとえば、微細なエキスパンデッドメタルメッシュまたは微細な金網からなり、20個/cm<sup>2</sup>より多い開口および少なくとも50%の開口面積を有し、そして20個/cm<sup>2</sup>より少ない開口を有するより粗くかつより剛性の電流分配器(current distributor)により支持されている。電極は膜に対して適当な方法により押しやられているが、それには結合されていず、そして1つの構成成分の交換が必要であるとき、分解することができる。

発明の詳細な説明

クロルアルカリ槽の陰極は、ブラインおよび塩素による腐食に対して抵抗性の導電性材料であるべきであり、好ましくは塩素の過電圧を最小にする電気触媒を含有する。よく知られた寸法安定性陽極はなかでも適当である。適当な基材金属(base metal)はチタンであり、そして電気触媒は還元された白金族金属酸化物(たとえば、Ruなど)の単独または、必要に応じて、Ti、Ta、Cb、Zr、Hf、V、Pt、またはIrの還元された酸化物と混合した混合物の形を包含する。

陽極の開口は、ガスが膜から運ばれかつ膜を通過する陽極液の循環が

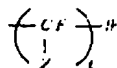
電圧を最小にするための電気触媒を含有する。陰極は、たとえば、鉄、銅、ニッケル、またはステンレス鋼であることができ、そして電気触媒は白金、パラジウム、金、スピネル類、マンガン、コバルト、ニッケル、ラネーニッケル、白金族金属の還元された酸化物類、またはアルファ鉄であることができる。

電極は開口した垂直のチャンネルまたはみぞをもち、多くの槽の方法において水素である陰極ガスの発生を促進することが望ましい。陰極の開口はガスが膜から運び去られかつ膜を通過する陰極液が最高となるように、傾斜していることが望ましいであろう。この効果は、上昇するガスの泡により持ち上げられた陰極液のダウンカマーを使用することにより、増大させることができる。

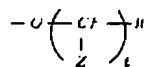
一方の電極は、粗い多孔質導体からなり、前記多孔質導体は、好ましくは前述のような電気触媒で被覆されており、20個/cm<sup>2</sup>より少ない好ましくは15個/cm<sup>2</sup>より少ない開口をもつ。他方の電極は、微細なメッシュからなり、好ましくは電気触媒で被覆されており、前記メッシュは20個/cm<sup>2</sup>より多い開口をもつ。それは比較的粗い、非磁性の電流コレクター(current collector)により支持されている。このコレクターは20個/cm<sup>2</sup>より少ない開口をもつ。陰極と接触する電流コレクターは、すぐれた導体でありかつ電解液による腐食に対して抵抗性である金属、好ましくはニッケルにより作ることができる。陽極と接触する電流コレクターは、すぐれた導体であり

かつ電解液による腐食に対して抵抗性である金属、好ましくはチタンにより作ることができ、好ましくはその表面伝導率を高めるために被覆されている。

本発明が問題とするカルボキシルポリマーは、フッ素化炭化水素の主鎖を有し、この主鎖に官能基または官能基を有する側鎖が結合している。ポリマーが合成・製作可能な形であるとき、側鎖は、たとえば、



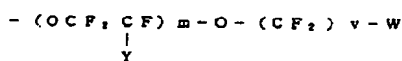
基を含有することができ、ここでZはFまたはCF<sub>3</sub>、nは1~12であり、そしてWは-COORまたは-CNであり、ここでRは低級アルキルである。好ましくは、ポリマーの側鎖中の官能基は末端基、



中に存在し、ここでもnは1~3である。

「フッ素化」とは、イオン形態への加水分解により存在するかも知れないR基を失った後、ポリマー中のF原子の数がF、HおよびC原子の合計の数の少なくとも90%であるポリマーを意味する。クロルアルカリ槽について、パーフルオロポリマーは好ましいが、存在するかも知れないCOOR基中のRは加水分解中に失われるので、フッ素化されて

特許第4,116,888号、英国特許第2,053,902A号、欧州特許(E.P.)41,737号および英国特許第1,518,387号中に開示されている。これらの基は側鎖



式中、Y=FまたはCF<sub>3</sub>、またはCF<sub>2</sub>Clである、

の一部分であることができる。米国特許第4,138,426号および国アフリカ特許第78/002225号中に記載されている。vが2である、このような側鎖を含有するポリマーおよび米国特許第4,065,366号中に記載されている。vが3である、このような側鎖を含有するポリマーはことに好ましい。これらのポリマーのうち、m=1かつV=CF<sub>3</sub>であるポリマーは最も好ましい。

この参考文献には、これらのポリマーの製造方法が記載されている。

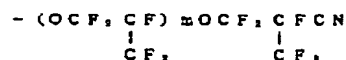
本発明が問題とするスルホニルポリマーは、基



式中、RはF、Cl、CF<sub>2</sub>ClまたはC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>。パーフルオロアルキル基であり、そしてXはFまたはCl、好ましくはFであ

いる必要はない。

側鎖

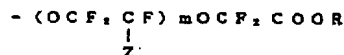


式中、mは0, 1, 2, 3または4である、

を含有するポリマーは、米国特許第3,852,326号中に開示されている。

側鎖-(CF<sub>2</sub>)<sub>p</sub>COOR(式中、pは1~18である)を含有するポリマーは、米国特許第3,506,835号中に開示されている。

側鎖



式中、ZおよびRは上に定義した意味を有し、そしてmは0, 1または2(好ましくは1)である、

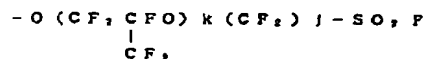
は、米国特許第4,267,364号中に開示されている。

末端-O(CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub>W基(Wは上に定義したとおりであり、そしてvは2~12である)を含有するポリマーは好ましい。それらは米国特許第3,641,104号、米国特許第4,178,218号、米国特

る、

を含有する側鎖をもつフッ素化ポリマーである。通常、側鎖は-O(CF<sub>2</sub>CF)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>Xまたは-O(CF<sub>2</sub>CF)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>F基、好ましくは後者を含有するであろう。「フッ素化」という語は、カルボキシル塩を参照して上に使用した意味と同一の意味を有する。クロルアルカリ合成における使用について、パーフルオロ酸は好ましい。

側鎖

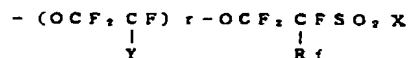


式中、kは0または1であり、そしてjは3, 4または5である、

を含有するポリマーを使用することができる。これらは英国特許第2,053,920A号中に記載されている。

側鎖-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>Xを含有するポリマーは米国特許第3,718,627号中に記載されている。

好ましいポリマーは、側鎖



式中、Rは、YおよびXは上に定義したとおりであり、rは1, 2または3である、

を含有し、そしてこれらは米国特許第3,282,875号中に記載されている。例示



を含有するものは、ことに好ましい。

重合は上の参考文献中に記載されている方法により実施することができる。C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>CCFCI<sub>2</sub> 溶媒および(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>COO)<sub>2</sub> 開始剤を使用する溶液重合は、ことに有用である。また、この重合は米国特許第2,393,967号におけるように水性粒状重合し、あるいは米国特許第2,559,752号におけるように水性分散重合し、引き続いて米国特許第2,593,583号におけるように凝固することにより、実施することができる。

ここに記載する膜中に使用するコポリマーは、溶融製作用可能な前駆体の形態および加水分解されたイオン交換体の形態の両者において自己支持性であるフィルムを生成するために十分に高い分子量をもつべきである。

溶融製作用可能な形態のスルホン基を有するコポリマーの少なくとも1層と、溶融製作用可能な形態のカルボキシ基を有するコポリマーの層とを有するフィルム、たとえば、同時押出しにより作られたフィルムを、本発明の膜の製作において構成成分のフィルムの1つとして使用する

イオン化性官能基への転化は通常かつ便利には酸または塩基を用いる加水分解により達成され、こうして溶融加工可能なポリマーに関して前述した種々の官能基をそれぞれ遊離離離、それらのアルカリ金属塩類またはアンモニウム塩類に転化する。このような加水分解は塩酸またはアルカリ金属水酸化物の水溶液を用いて実施することができる。塩基の加水分解は、より速くかつより完全であるので、好ましい。熱溶液、たとえば、溶媒の沸点付近の温度の溶液の使用は、急速の加水分解に好ましい。加水分解に必要な時間は、構造物の厚さの増加とともに増加する。水溶性の有機化合物、たとえば、ジメチルスルホキシドを加水分解液中に含有させて、膜を膨潤させて加水分解速度を増加させることも有利である。

膜は通常50~250マイクロメートル、ことに125~200マイクロメートルの全体の厚さを有する。カルボキシレートポリマーのイオン交換容量は0.7~1.4 meq/g 乾燥樹脂、好ましくは0.8~1.2 meq/g 乾燥樹脂の範囲であり、イオン交換容量が高いと、最大電圧効率においてクロルアルカリ槽の運転中のカチオンアルカリの濃度は高くなる。スルホンレートポリマーのイオン交換容量は0.5~1.5 meq/g 乾燥樹脂、好ましくは0.7~1.2 meq/g 乾燥樹脂の範囲である。

膜は強化されていないことができるが、寸法安定性を大きくしかつノッチ付き引裂き抵抗を大きくするためには、強化材料が普通に使用さ

ることができる。このような積層構造は、この用途において、二重膜(bimembrane)と呼ぶ。二重膜の製造は特開昭52-36589号公報に記載されている。

この分野におけるフィルムまたは膜の構造を特定するための慣用の方法は、膜の製作に使用する、溶融成形可能な形態のポリマーフィルムのポリマーの組成、イオン交換能力または逆当量重量(reciprocal equivalent weight)、および厚さを特定することである。これは、測定される厚さが、膜が乾燥しているかあるいは水または電解液中で膨潤されているかどうかによって変化する。また、ポリマーの量が一定であってさえ、電解液のイオン種およびイオン強度にさえ依存して変化するからである。

イオン交換の用途および電解槽、たとえば、ブラインの電解のためのクロルアルカリ槽において使用するため、膜はすべての官能基がイオン化可能な基に転化されているべきである。これらはスルホン酸基およびカルボン酸基、好ましくはそれらのアルカリ金属塩の形態であろう。「スルホン酸イオン交換基」という用語を使用するとき、それはスルホン酸基を包含するばかりでなく、かつまたとくにそのアルカリ金属塩類を包含する。同様に、「カルボン酸イオン交換基」という用語はカルボン酸基をおよびとくにそのアルカリ金属塩類を意味する。本発明において使用するために好ましいアルカリ金属は、カリウムおよびナトリウム、とくに水酸化ナトリウムの生成に導くナトリウムである。

フルオロカーボン樹脂、たとえば、ポリテトラフルオロエチレンまたはテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー(Teflon® FEPフルオロカーボン樹脂)またはテトラフルオロエチレンとパーフルオロ(プロピルビニルエーテル)とのコポリマー(Teflon® PFAフルオロカーボン樹脂)から作られた布は、よく常用される。これらは種々の織り方、たとえば、平織、バスケット織り、からみ織りなどを用いて布に織ることができる。比較的開口した織物は、電気抵抗が低いので、好適である。多孔質シートたとえば米国特許第3,982,153号に開示されているようなものを支持体として使用することができる。他のパーハロゲン化ポリマーたとえばポリクロロトリフルオロエチレンを使用することもできるが、パーフルオロ化支持体は最高の耐熱性および耐化学薬品性を有する。支持体の布は、中に使用する繊維はモノフィラメントまたはマルチフィラメント糸であることができる。それらは通常丸い横断面をもつことができ、あるいは特別の横断面をもつことができる。長円形または長方形の横断面は、膜に対して適当に配向されている場合、より厚い全体の厚さの膜を使用してより多い強化作用を得ることを可能とする。可溶性または分解性の繊維、たとえば、レーヨンまたは紙を、フルオロカーボン繊維と一緒に、あるいはフルオロカーボン繊維の代わりに使用することが望ましいであろう。しかしながら、可溶性または分解性の繊維が一方の表面から他方の表面へ広がらないように注意すべきであり、あるいは非多孔質膜は多孔

質膜となりそして、クロルアルカリ槽の場合において、カ性アルカリは多過ぎる塩を含有するであろう。フルオロカーボンの布またはメッシュを使用した場合でさえ、布は膜の表面を陰極側において透過しないことが好ましい。使用する布はくはカレンダー加工してその厚さを減少させた後、積層することができる。二重膜において、布はくはスルホネートまたはカルボキシレート層、または両者であることができるが、よりしばしばスルホネート層であり、それは通常より厚い。布はくはの代わりに、不織繊維を使用することができる。

膜または二重膜は種々の既知のフィルタープレス電解槽において平坦であることができ、あるいは電極のまわりに造形することができる。換者は、既存する隔膜型電解槽を膜型電解槽に変換してカ性アルカリの品質をよりよくしようとする場合に、ことに有用である。

新しい膜または使用した膜を極性腐蝕(たとえば、低級アルコールまたはエステル類、テトラヒドロフラン、またはクロロホルム)で膨潤させ、次いで、好ましくは平な板の間で、乾燥して、それらの電解的性能を改良することができる。商用電解槽の支持フレーム、これは側面が1~3mであることがある、に取付ける前に、膜を膨潤させ、これによりそれがフレームにクランプされかつ電解液の液体へ暴露された後、しわがよらないようにする。使用できる膨潤剤の例は、水、ブライン、カ性アルカリ、低級アルコール、グリコール、およびそれらの混合物である。

Sewer Overflows, 1972, U.S. Environmental Protection Agency, pp. 50-61)。塩化ナトリウム苛性から硬度(hardness)を非常に低いレベルに除去する方法がよく知られていた。鉄および水銀のような重金属およびヨウ素イオンのような異質アニオンも実質的に除去すべきである。再充ブライン中の汚染物質のあるものは、ブラインを膜型電解槽に通過させて除去した後、それを膜型電解槽系へ供給する。このブラインをキレートイオン交換体、好ましくは $-NHCH_2COOH$ 基を含有するものに通過させることにより、硬度をさらに減少させることができ、あるいはリン酸塩をブラインへ添加して不溶性塩類を沈殿させることができる。

電解槽へ供給させるブラインは通常飽和濃度に近いが、より低い濃度は許容される。陽極液を流すブラインは約2重量%のNaCl濃度に低くあることができるが、よりしばしば10~15重量%のNaClであり、あるいはこれより高い濃度であるさえできる。

二重膜はすべてのカルボキシレート膜よりも低い電気抵抗をもつので、それはより低い電圧またはより高い電流密度で動作させることができる。すぐれた結果は10~70 A/dm<sup>2</sup>、好ましくは30~50 A/dm<sup>2</sup>において得ることができる。陽極液の濃度は、通常、塩酸または塩化水素を苛性ブラインへ添加することによりpH 1~5の範囲内の値に調節することができる。苛性ブラインは固体塩の添加によりお

二極型または単極型の電解槽を使用することができる。通常の使用において、膜のカルボキシレート側は陰極に面するであろう。直列に(a)電解槽を使用することができ、ここで陽極液は槽(1)から槽(b)へ流れ、そして陰極液は槽(b)から槽(1)へ流れる。すべてのこれらの槽は、同一の膜を使用することができるか、あるいは異なる膜を異なる槽において使用することができる。末端基 $-CF_2-SO_3^-$ 基を有する側鎖を有する唯一のポリマーを使用する膜を、槽(a)および可能ならばその付近の他の槽において使用することができる。槽(b)は並列の2または3以上の槽であることができる。

膜は槽において水平にまたは垂直に配置することができ、あるいは垂直からいかなる角度で配置することもできる。

ブラインを電解して塩素およびカ性アルカリを作るとき、CaおよびMgの含量が低いNaClを使用すること望ましいことは長い間知られてきている(Kobe, Inorganic Process Industries, Mac Millan, 1948, p. 130; Rogers' Industrial Chemistry, Van Nostrand, 1942, p. 382)。これは一般に電解について、隔膜型電解について、水銀型電解について、および膜型電解について述べられている(Water Pollution Control Research Series "Hypochlorite Generator for Treatment of Combined

および/または流れからの水の蒸発または蒸留により濃縮することができる。

膜型電解槽はほぼ大気圧においてしばしば運転されるが、それを高圧において運転することが有利であることがある。既述を通常型電解槽において使用するが、パルス直流または半波ACまたは方形波をもつDCを使用することもできる。

クロルアルカリ合成は通常約70~100℃において実施する。陰極液は陽極液よりも5~20℃だけ低く保持することができる。

ここに記載する膜はいずれかの表面または両方の表面がガス解放性を有するように変更すべきである。この変更は、たとえば、ロール型押しによりあるいは多孔質紙で型押しすることにより最適な表面粗さまたは平滑さを提供することによって、行なうことができる。多孔質紙で型押しするとき、リリースペーパーを膜の表面に適用すると同時に、たとえば、膜に強化材を適用するために使用するラミネーターにそれを通過させることができる。このような表面の型押しはさらに米国特許第4,349,422号(Mallonee)に記載されている。好ましくは、生ずる表面の粗さは、たとえば、ベンディックス(Bendix)1020型プロフィロメーター(profileometer)で測定して、約2~5ミクロンである。

好ましくは、膜のガス解放性は少なくとも一方の表面に気体および液体透過性の多孔質非電極層を形成することにより、そして一方のみの表

膜が形成されている場合、他方の表面を前述のように粗面化することにより、増大される。このような非電極層は強い親水性のコーティングの形のコーティングであることができ、そして通常不活性の電気不活性または非電気活性の物質で構成される。このような非電極層は10~99%、好ましくは30~70%の多孔度、および0.01~2000ミクロン、好ましくは0.1~1000ミクロンの平均孔直径、および0.1~500ミクロン、好ましくは1~300ミクロンの厚さを有すべきである。非電極層は、通常、無機成分およびバインダーからなる。無機成分は、熱導熱性アルカリおよび塩基中で化学的に安定である無機化合物であることができ、そして公開された英国特許出願GB2,064,588A号に記載されているような型であることができ、好ましくはスズ酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物、ニッケル酸化物または鉄酸化物、たとえば、 $Fe_2O_3$ または $FeO$ である。イオン交換膜上の非電極層に関する他の情報は、公開された欧州特許出願第0,031,660号および特開昭56-108888号および特開昭56-112487号に記載されている。無機材料の粒度は約1~100ミクロン、好ましくは1~10ミクロンであることができる。各被覆面についての付着量は、被覆された膜の0.1~5重量%、好ましくは0.5~1.0重量%である。

非電極層の中のバインダー成分は、たとえば、(a)ポリテトラフルオロエチレン、(b)フルオロカーボンポリマー、少なくともその表面

は空気中のイオン化放射または変性剤で処理されて官能基、たとえば、 $-COOH$ または $-SO_3H$ を導入することにより（公開された英国特許出願GB2,060,703A号に記載されているように）、あるいは酸化アンモニウム中のナトリウムのような薬剤で処理することにより、親水性とされている、(c)カルボキシレートまたはスルホネートの官能基を有する官能的に置換されたフルオロカーボンポリマーまたはコポリマー、または(d)表面が酸型官能基を有するフッ素化コポリマーで変性されたポリテトラフルオロエチレン粒子（GB2,064,588A号）。このようなバインダーは非電極層の10~50重量%の位で適当に使用される。無機成分およびバインダーに加えて、無機成分を適用するために使用する分散剤は増粘剤、たとえば、メチルセルロースまたはポリビニルアルコールおよび少量の非イオン界面活性剤を含むことができる。

その上に非電極層を有する複合構造体は、この分野において知られている種々の技術により作ることができる。これらの技術は、デカルコマニア（decals）を調製し、次いでこれを膜表面上にプレスし、バインダーの液状組成物（たとえば、分散液または溶液）中のスターリーを置換し、次いで乾燥し、ペーストの形態の組成物をスクリーン印刷またはグラビア印刷し、膜表面上に分布した粉末を熱プレスすること、および英特許第2,064,588Aまたは特開昭57-89490号公報に記載されているような他の方法を包含する。このような構造は、示し

た膜を膜上に溶融形態で適用することにより、およびイオン交換形態の膜1へ前記方法のあるものにより適用することにより作ることができる。得られる構造体のポリマー成分は、溶融成形可能な形態であるとき、既知の方法で加水分解してイオン交換形態にすることができる。

本発明の電解槽は、2つの粗い電極を有する同様な槽と比較したとき、あるいは膜と電極との間に狭いギャップをもつ同様な槽と比較したとき、より低い電圧およびより低い電力の消費で運転することができる。

#### 実施例1

実施例において、次ぎのような略号を使用する：

TFE/EVEは、テトラフルオロエチレンとメチルパーフルオロ（4,7-ジオキサ-5-メチル-8-ノネート）とのコポリマーを意味する。

TFE/PSEPVEは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホンフルオリド）とのコポリマーを意味する。

次の膜構造体を、同時押出により製造した。

A) 当量重量が1100であるTFE/PSEPVEコポリマーの102ミクロン（4ミル）の厚さの層から成る第1層。

B) 当量重量が1050であるTFE/EVEコポリマーの38ミクロン（1.5ミル）の厚さの層から成る第2層。

膜の陽極表面は、リリースペーパーで型押しすることにより粗面化した。

次いで、膜を30%のジメチルスルホキシドおよび11%のKOHを含有する水性浴中で90℃において20分間加水分解した。次いで、この膜の陽極表面をエチルアルコール中の $ZrO_2$ および950の当量重量を有する酸型TFE/PSEPVEの分散液で被覆した。

膜型槽は、次の構成成分から組み立てた。

1) チタン酸化物/ルテニウム酸化物で被覆したエキスパンデッドチタン陽極。この陽極は80%の開口面積および2.2/cm<sup>2</sup>の開口を有した。

2) 白金化された20メッシュのニッケルハードウェアのクロス（cross）陰極。この陰極は52%の開口面積および82/cm<sup>2</sup>の開口を有した。

陽極および陰極が接触しかつ膜および陰極の電流コレクターの両者が陰極スクリーンと接触するように、陽極と陰極の電流コレクターとの間に膜および陰極スクリーンをサンドイッチさせて、電解槽を組み立てた。この電解槽は90℃、220gpi（g/l）のNaClの陽極液濃度および3.1kA/m<sup>2</sup>の電流密度において運転して、塩素および酸性ソーダを製造した。電流効率は95%であり、槽電圧は3.06ボルトであり、そして電力消費は酸性ソーダの1メートルトン当り2129kwhであった。

比較例A

実施例1の膜および陽極を使用して膜型電解槽を組み立てた。50%の開口面積および1.6/cm<sup>2</sup>の開口を有する、白金化された固体のニッケル平坦化エキスパンデッドメタルメッシュを陰極に使用した。陽極および陰極の両者が膜と接触するように、陽極と陰極との間に膜をサンドイッチさせて、電解槽を組み立てた。この電解槽は約220gplの陽極液濃度および3.1kA/m<sup>2</sup>の電流密度において運転して、塩素およびカ性ソーダを製造した。電流効率は97%であり、槽電圧は3.14ボルトであり、そして電力消費はカ性ソーダの1メートルトン当り2162kwhであった。

比較例B

比較例Aの電解槽を次いで分離し、そして膜と白金化された陰極との間に3mmのギャップを設けて再び組み立てた。この膜を陰極に対して液圧ヘッド(hydraulic head)により保持した。この電解槽は90度および3.1kA/m<sup>2</sup>の電流密度において運転して、塩素およびカ性ソーダを製造した。電流効率は97%であり、槽電圧は3.25ボルトであり、そして電力消費はカ性ソーダの1メートルトン当り2238kwhであった。

表昭61-500669(7)

手続補正書(方式)

昭和61年1月30日

特許庁長官 宇賀道郎 殿

1. 事件の表示

PCT/US83/01871

2. 発明の名称

ゼロギャップ電解槽

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

名称 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏名(0078)弁理士 小田島 平吉

外1名

電話 585-2256

5. 初正命令の日付

昭和61年1月21日(発送日)

6. 補正の対象

明細書第1頁

7. 補正の内容

別紙の通り

特許庁  
61.1.30  
国際出願

国際調査報告

International Application No. PCT/US83/01871

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN ACCORDANCE WITH THE CLASSIFICATION SYMBOLS		
U.S. CL.: C22B/00; C25B 11/03; C25B 13/08		
U.S. CL.: 204/252; 204/265; 204/283; 204/284; 204/290R; 204/295		
II. PRIOR ART SEARCHED		
Document Classification Symbols:		
Classification Symbols	Classification Symbols	
U.S.	204/252, 265, 283, 284, 290R, 295	
Document(s) Searched other than American Document(s) or the Patent (Patent Document) are indicated in the Field Searched		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Classification of Document, if any indication, in case of prior art, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 1
Y	U.S. A. 4,417,959, 29 November 1983, (Kadija et al)	1-2
Y	U.S. A. 4,411,749, 25 October 1983, (Sato et al)	1-4
Y	U.S. A. 4,394,229, 19 July 1983, (Korach)	1, 5
Y	U.S. A. 4,389,297, 21 June 1983, (Korach)	1-2, 5
Y	U.S. A. 4,364,815, 21 December 1982 (Continued on Supplement Sheet 2)	1-2, 5
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" Document affecting the question of priority of an invention is not required to be in particular category</p> <p>"B" Document published on or after the international filing date</p> <p>"C" Document which may be cited as prior art under Article 17 of the Patent Law, but which is not cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"D" Document, referring to an invention, which is not cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"E" Document published prior to the international filing date but not cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"F" Document published after the international filing date, but not cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"G" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"H" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"I" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"J" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"K" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p> <p>"L" Document of a person who is not the inventor, but who is cited as prior art under Article 17 of the Patent Law</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Official Certification of the International Search	Date of Issuance of the International Search Report	
24 February 1984	02 MAR 1984	
International Searching Authority	Signature of Authorizing Officer	
United States	Donald R. Valentine	

Form PCT/ISA/200 (Revised March 1983)

International Application No. PCT/US83/01871

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)		
Category	Classification of Document, if any indication, in case of prior art, of the relevant passages	Relevant to Claim No. 1
A	U.S. A. 4,360,416, 23 November 1982, (Davidson et al)	1, 2
A	U.S. A. 4,272,353, 09 June 1981 (Lawrence et al)	3
A	U.S. A. 4,323,434, 06 April 1982, (Yoshida et al)	3
A	U.S. A. 4,331,521, 25 May 1982, (Chisholm et al)	1-2

Form PCT/ISA/200 (Revised March 1983)